

# IVORY-COLORED ZIRCONIA SINTERED BODY, PROCESS FOR ITS PRODUCTION AND ITS USE

Serial No.: 10/049,663  
 Confirmation No.: 4705  
 Group Art Unit: 1731

**Patent number:** DE4207179  
**Publication date:** 1992-09-10  
**Inventor:** YOSHIDA MASAHIRO (JP); KIMURA NOBUO (JP); OKAMURA HIROMICHI (JP)  
**Applicant:** HOYA CORP (JP)

**Classification:**  
 - International:  **A61C7/00; A61K6/06; C04B35/486; C04B41/48; C04B41/50; C04B41/83; C04B41/86; A61C7/00; A61K6/02; C04B35/486; C04B41/45; C04B41/82; C04B41/86; (IPC1-7): A61C7/00; C04B35/48; C04B41/83; C04B41/86**  
 - European: **A61C7/00; A61K6/06; C04B35/486; C04B41/48; C04B41/50M4; C04B41/83; C04B41/86**

**Application number:** DE19924207179 19920306  
**Priority number(s):** JP19910040250 19910306

**Also published as:**

 **US5219805 (A1)**  
 **JP4280864 (A)**

[Report a data error here](#)

Abstract not available for DE4207179

Abstract of corresponding document: **US5219805**

An ivory-colored zirconia sintered body having high toughness, high mechanical strength and aesthetical excellence, a process for its production and its use as a bracket for orthodontic application; the sintered body containing stabilizer-containing  $ZrO_2$  as a main component, and also containing, based on the stabilizer-containing  $ZrO_2$ , 0.05 to 1.0 mol % of  $Er_2O_3$ , 0.0001 to 0.05 mol % of  $Pr_6O_{11}$ , 0.0001 to 0.3 mol % of  $Fe_2O_3$  and 0.05 to 0.3 mol % of  $ZnO$ ; the process comprising either (A) calcining a powder obtained from a solution containing a zirconium compound, a compound which becomes a stabilizer after calcination and sintering, an erbium compound and a praseodymium compound, adding and mixing an iron compound and a zinc compound to/with the calcined powder, forming a shaped body from the resultant mixture and sintering the shaped body, or (B) adding and mixing an erbium compound, a praseodymium compound, an iron compound and a zinc compound to/with a stabilizer-containing zirconia powder while the first two compounds are in a solution state, forming a shaped body from the resultant mixture, and sintering the shaped body; and the zirconia sintered body being used as a bracket for orthodontic application.



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

⑯ DE 42 07 179 A 1

⑯ Int. Cl. 5:

**C 04 B 35/48**

C 04 B 41/83

C 04 B 41/86

A 61 C 7/00

// A44C 27/00, A43C

15/16, G04B 19/12

⑯ Aktenzeichen: P 42 07 179.8  
⑯ Anmeldetag: 6. 3. 92  
⑯ Offenlegungstag: 10. 9. 92

DE 42 07 179 A 1

⑯ Unionspriorität: ⑯ ⑯ ⑯

06.03.91 JP 3-40250

⑯ Anmelder:

HOYA Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑯ Vertreter:

Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.  
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Füchsle, K.,  
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,  
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von  
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anwälte; Nette, A.,  
Rechtsanw., 8000 München

⑯ Erfinder:

Yoshida, Masahiro, Hidaka, Saitama, JP; Kimura,  
Nobuo, Kanagawa, JP; Okamura, Hiromichi, Ibaraki,  
JP

⑯ Elfenbeinfarbener gesinterter Körper aus Zirkoniumdioxid, Verfahren zu seiner Herstellung und seine  
Verwendung

⑯ Es wird ein gesinterter, elfenbeinfarbener Körper aus Zirkoniumdioxid mit hoher Bruchzähigkeit, hoher mechanischer Festigkeit und hervorragenden ästhetischen Aussehen beschrieben sowie ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für kieferorthopädische Anwendungen. Der gesinterte Körper enthält als Hauptbestandteil Stabilisierungsmittel-enthaltendes  $ZrO_2$ , und außerdem, auf der Basis des Stabilisierungsmittel-enthaltenden  $ZrO_2$ , 0,05 bis 1,0 Mol-%  $Er_2O_3$ , 0,0001 bis 0,05 Mol-%  $Pr_6O_{11}$ , 0,0001 bis 0,3 Mol-%  $Fe_2O_3$  und 0,05 bis 0,3 Mol-%  $ZnO$ . Das Verfahren zu seiner Herstellung umfaßt entweder (A) die Kalzinierung eines Pulvers, erhalten aus einer Zirkoniumverbindung, eine Verbindung, die nach Kalzinierung und Sinterung in ein Stabilisierungsmittel übergeht, eine Erbiumverbindung und eine Praseodymverbindung enthaltenden Lösung, Zugabe und Vermischen einer Eisenverbindung und einer Zinkverbindung zu/mit dem kalzinierten Pulver, Ausbilden eines Formkörpers aus der resultierenden Mischung und Sintern des Formkörpers, oder (B) Zugabe und Vermischung einer Erbiumverbindung, einer Praseodymverbindung, einer Eisenverbindung und einer Zinkverbindung zu/mit einem Stabilisierungsmittel-enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver, wobei die ersten beiden Verbindungen in gelöstem Zustand sind, Ausbilden eines Formkörpers aus der resultierenden Mischung und Sintern des Formkörpers. Der gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid kann als Träger für ...

DE 42 07 179 A 1

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft einen elfenbeinfarbenen gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid (zirconia), ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung als Träger für kieferorthopädische Anwendungen.

10 Stand der Technik

Aufgrund seiner hohen Festigkeit und des hervorragenden Glanzes einer spiegelglatt polierten Oberfläche wurden gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid, insbesondere ein gesinterter Körper aus tetragonalem Zirkoniumdioxid in zunehmendem Maße für die Herstellung von Haushaltsgegenständen verwendet, mit zum Beispiel eines Messers, von Sportgeräten, wie zum Beispiel Golfschuhen und Spikes, oder Laufschuhen, und es wurde auch begonnen, ihn zur Herstellung von Verschlüssen, Zubehörteilen, Rahmen und Zifferblättern für Uhren und Rahmen für optische Linsen als Ersatz für Elfenbein zu verwenden. Um diese zunehmenden Erfordernisse zu befriedigen, werden Zirkoniumdioxide in einer Vielzahl von Farben gewünscht. Insbesondere wird ein Ersatz für Elfenbein gewünscht, mit einer Farbe, die der natürlichen Farbe von Elfenbein nahekommt. Es gibt jedoch keinen Bericht über ein Zirkoniumdioxid mit einer solchen Farbe.

In der Zwischenzeit wurde und wird rostfreier Stahl als Material für einen Träger für kieferorthopädische Anwendungen verwendet. Eine an jeden Zahn angebrachte Stütze wird für kieferorthopädische Verwendungen gewaltsam mit einem Metalldraht oder ähnlichem eingepreßt und muß deshalb eine hohe Festigkeit und hohe Härte besitzen, um keinem Zerbrechen oder Abbröckeln zu unterliegen, und rostfreier Stahl erfüllt diese Erfordernisse. Rostfreier Stahl besitzt jedoch den Nachteil, daß er metallischen Glanz besitzt und seine Farbe zeigt, oder im Hinblick auf seine ästhetische Bewertung schlechter ist. Um diesen Nachteil zu überwinden, beschreibt die JP-A-64-25 847 einen Träger zur kieferorthopädischen Anwendung, die aus einem Aluminiumoxid-Einkristall ausgebildet ist. Die JP-A-64-46 451 beschreibt einen Träger für kieferorthopädische Anwendungen, der aus einem Zirkoniumdioxid-Einkristall, der Yttriumoxid enthält, besteht. Ferner beschreibt die JP-A-64-52 448 einen Träger für kieferorthopädische Anwendungen, der aus einer kristallinen Keramik vom Spinell-Typ, erhalten aus Magnesiumoxid und Aluminiumoxid, gebildet wird. Darüber hinaus beschreibt die JP-A-2-21 857 eine Stütze für kieferorthopädische Anwendungen, die aus einem Material gebildet ist, das hergestellt wurde durch Einbau von Eisenoxid, Manganoxid, Nickeloxid oder einer Mischung davon in mit Yttriumoxid teilweise stabilisiertes Zirkoniumdioxid, etc.

Der in der vorstehenden JP-A-64-25 847 beschriebene Aluminiumoxid-Einkristall ist im Hinblick auf die Transparenz hervorragend und deshalb ästhetisch befriedigend. Dieser Aluminiumoxid-Einkristall hat jedoch die folgenden Nachteile. Seine Herstellung erfordert einen hohen Kostenaufwand. Da er eine richtungsorientierte Festigkeit und eine geringe Bruchhärte besitzt, unterliegt er leicht einem Zerbrechen oder Abbröckeln, und seine gebrochene Oberfläche bildet scharfe Ecken, wie bei einem zerbrochenen Glas.

Der in der vorstehenden JP-A-64-46 451 beschriebene Yttriumoxid enthaltende Zirkoniumdioxid-Einkristall, und die in der JP-A-64-52 448 beschriebene kristalline Keramik vom Spinell-Typ sind transparent und ästhetisch hervorragend. Diese Materialien haben jedoch den Nachteil, daß sie eine geringe mechanische Festigkeit besitzen und deshalb gegenüber Zerbrechen anfällig sind.

Das in der JP-A-2-21 857 beschriebene, ein Übergangsmetallocid, wie zum Beispiel Eisenoxid, etc., enthaltende teilweise stabilisierte Zirkoniumdioxid kann verschiedene Farben zeigen. Eine Elfenbeinfarbe kann jedoch nicht erhalten werden. Und wenn dieses teilweise stabilisierte Zirkoniumdioxid an Zähnen angebracht wird, kann man nicht davon sprechen, daß dies ästhetisch befriedigend ist, weil es eine schlechte Transluzenz zeigt.

Zusammenfassung der Erfindung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, einen elfenbeinfarbenen gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid bereitzustellen, der eine hohe Härte und hohe mechanische Festigkeit besitzt, und hervorragende ästhetische Eigenschaften, sowie ein Verfahren zur Herstellung davon und seine Verwendung als Stütze für kieferorthopädische Anwendungen.

Diese Aufgabenstellung wird mit der vorliegenden Erfindung erreicht. Der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid enthält als Hauptkomponente Stabilisierungsmittel — enthaltendes  $ZrO_2$ , und auch, bezogen auf das Stabilisierungsmittel enthaltende  $ZrO_2$ , 0,05 bis 1,0 Mol%  $Er_2O_3$ , 0,0001 bis 0,05 Mol%  $Pr_6O_{11}$ , 0,0001 bis 0,3 Mol%  $Fe_2O_3$  und 0,05 bis 0,3 Mol%  $ZnO$ .

Das Verfahren zur Herstellung eines gesinterten Körpers aus Zirkoniumdioxid mit der obigen Zusammensetzung, wie es erfindungsgemäß bereitgestellt wird, umfaßt die folgenden Verfahren (A) oder (B).

Verfahren (A)

Dieses Verfahren umfaßt das Kalzinieren eines Pulvers, das aus einer Lösung erhalten wurde, die eine Zirkoniumverbindung, eine Verbindung, die nach der Kalzinierung und Sinterung ein Stabilisierungsmittel wird, eine Erbiumverbindung und eine Praseodymverbindung, nachfolgendes Zufügen und Einmischen einer Eisenverbindung und einer Zinkverbindung zu/mit dem kalzinierten Pulver, Formen der erhaltenen Mischung in einen geformten Körper und Sintern des geformten Körpers.

## Verfahren (B)

Dieses Verfahren umfaßt die Zugabe und Einmischung einer Erbiumverbindung, einer Praseodymverbindung, einer Eisenverbindung und einer Zinkverbindung zu/mit einem Zirkoniumdioxidpulver, das ein Stabilisierungsmittel enthält, während die ersten zwei Verbindungen in gelöstem Zustand sind, Formen der sich ergebenden Mischung zu einem geformten Körper und Sintern des geformten Körpers.

5

Der Träger für kieferorthopädische Anwendungen wird aus einem gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid gebildet, der die vorstehende Zusammensetzung besitzt.

## Detaillierte Beschreibung der Erfindung

10

Zunächst wird nachfolgend der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid erläutert.

Der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid enthält ein Stabilisierungsmittel enthaltendes  $ZrO_2$  als Hauptkomponente. Als Stabilisierungsmittel wird  $Y_2O_3$  am meisten bevorzugt, wenn es gewünscht wird, daß der gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid eine hohe Festigkeit besitzt (die Menge dieses Stabilisierungsmittel beträgt 1,0 bis 7,0 mol%, bezogen auf die Gesamtmenge an Stabilisierungsmittel und  $ZrO_2$ ).  $CeO_2$  (10 bis 16 Mol%) rangiert in der Rangordnung an zweiter Stelle. Ebenfalls können  $CaO$  (8 bis 12 Mol%) und  $MgO$  (16 bis 26 Mol%) als Stabilisierungsmittel verwendet werden, wenn eine hohe Festigkeit nicht notwendigerweise erforderlich ist.

15

Der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid enthält, auf der Basis von Stabilisierungsmittel enthaltendem  $ZrO_2$ , 0,05 bis 1,0 Mol%  $Er_2O_3$ , 0,0001 bis 0,05 Mol%  $Pr_6O_{11}$ , 0,0001 bis 0,3 Mol%  $Fe_2O_3$  und 0,05 bis 0,3 Mol%  $ZnO$ .

20

$Er_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$  und  $Fe_2O_3$  fungieren als Färbemittel, und verleihen einem gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid eine natürliche Elfenbeinfarbe. Der Grund für die Begrenzung der Mengen an  $Er_2O_3$ ,  $Pr_6O_{11}$  und  $Fe_2O_3$  in den oben angegebenen Bereichen ist folgender. Wenn jede dieser Mengen geringer ist als die vorstehend angegebene untere Grenze, wird kein Färbeneffekt erreicht. Wenn jede dieser Mengen die oben angegebenen entsprechenden oberen Grenzen überschreitet, kann die resultierende Farbe nicht mehr als Elfenbeinfarbe angesehen werden, und die Eigenschaften des gesinterten Körpers werden ebenfalls nachteilig beeinflußt.

25

Zinkoxid ist ein Produkt, in das die als Sinterhilfsmittel verwendete Zinkverbindung durch Sintern überführt wurde. Der Grund für die Begrenzung der Menge an  $ZnO$  auf 0,05 bis 0,3 Mol% ist der folgende. Wenn diese Menge geringer als 0,05 Mol% ist, ist die Menge der Zinkverbindung als Sinterhilfsmittel zu gering, und eine Wirkung des Sinterhilfsmittels wird schwer erreicht. Wenn diese Menge 0,3 Mol% übersteigt, ist die Menge der Zinkverbindung zu hoch, und die Eigenschaften des gesinterten Körpers werden nachteilig beeinflußt.

30

Nachfolgend werden die erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung des vorstehend genannten gesinterten Körpers aus Zirkoniumdioxid beschrieben. Das vorliegende Verfahren zur Herstellung des gesinterten Körpers aus Zirkoniumdioxid umfaßt, wie bereits beschrieben, die Methode (A) oder die Methode (B).

35

## Methode (A)

40

Zunächst wird ein Pulver, das eine Zirkoniumverbindung, eine Verbindung, die nach Kalzinieren und Sintern ein Stabilisierungsmittel wird, eine Erbiumverbindung und eine Praseodymverbindung aus einer dieser Verbindungen enthaltenden Lösung hergestellt. Das Verfahren zur Bildung des Pulvers aus der Lösung wird ausgewählt aus einem Verfahren zur gleichzeitigen Ausfällung, einem Verfahren zur Verdampfung zur Trockene, einem Oxalatverfahren und einem Hydrolyseverfahren.

Die Zirkoniumverbindung als Rohmaterial ist eine Verbindung, die nach Kalzinierung und Sintern in Zirkonium übergeführt wird, und spezifische Beispiele davon umfassen lösliche Zirkoniumverbindungen wie zum Beispiel  $ZrOCl_2$ ,  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $ZrOSO_4$ ,  $ZrO(C_2H_3O_2)_2$ ,  $Zr(C_4H_9O)_4$  und  $Zr(C_3H_7O)_4$ . In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "löslich", daß eine Verbindung in einem wässrigen Medium, wie zum Beispiel Wasser, gelöst oder leicht löslich ist, und dieser Ausdruck wird nachfolgend in diesem Sinn verwendet. Beispiele für Verbindungen, die nach der Kalzinierung und Sinterung in Stabilisierungsmittel übergehen ( $Y_2O_3$ ,  $CaO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ , usw.) umfassen lösliche Verbindungen wie zum Beispiel Chloride, Nitrates und Acetate von  $Y$ ,  $Ce$ ,  $Ca$  und  $Mg$ . Die Erbiumverbindung und die Praseodymverbindung gehen nach der Kalzinierung und Sinterung in  $Er_2O_3$  und  $Pr_6O_{11}$  über und wirken als Färbemittel. Spezifische Beispiele davon umfassen lösliche Erbiumverbindungen und Praseodymverbindungen, wie zum Beispiel Chloride, umfassend  $ErCl_3$  und  $PrCl_3$  und Nitrates, umfassend  $Er(NO_3)_3$  und  $Pr(NO_3)_3$ .

45

Die Menge der Erbiumverbindung und der Praseodymverbindung, basierend auf der vorstehenden Zirkoniumverbindung, wird so festgesetzt, daß die Menge an  $Er_2O_3$ , basierend auf dem Stabilisierungsmittel enthaltenden  $ZrO_2$  in dem gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid als Produkt, 0,05 bis 1,0 Mol% beträgt, und daß die Menge an  $Pr_6O_{11}$  auf der gleichen Basis 0,0001 bis 0,05 Mol% beträgt. Die Menge der Verbindung, die nach Kalzinierung und Sintern in ein Stabilisierungsmittel übergeht, wird vorzugsweise so festgesetzt, daß das Stabilisierungsmittel in dem gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid als Produkt in einer bestimmten Menge vorhanden ist (bezogen auf die Gesamtmenge an Stabilisierungsmittel und  $ZrO_2$  beträgt die Menge an  $Y_2O_3$  1,0 bis 7,0 Mol%, die Menge an  $CeO_2$  10 bis 16 Mol%, die Menge an  $CaO$  8 bis 12 Mol%, und die Menge an  $MgO$  12 bis 26 Mol%).

50

In der Methode (A) wird das vorstehend erhaltene Pulver kalziniert. Die Kalzinierungstemperatur liegt im Bereich von 800 bis 1100°C. Die spezifische Oberfläche des kalzinierten Pulvers wird mit einer Verringerung der Kalzinierungstemperatur erhöht, und verringert sich mit einer Erhöhung der Kalzinierungstemperatur. Die Kalzinierungstemperatur sollte deshalb abhängig von der spezifischen Oberfläche eines beabsichtigten Pulvers

55

60

65

gewählt werden. Für ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 15 bis 20 m<sup>2</sup>/g wird die Kalzinierungstemperatur zum Beispiel vorzugsweise mit ca. 900°C gewählt. Für ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von 6 bis 10 m<sup>2</sup>/g wird die Kalziniertemperatur vorzugsweise im Bereich von 1000 bis 1050°C gewählt.

In Methode (A) werden eine Eisenverbindung und eine Zinkverbindung zu dem obigen kalzinierten Pulver zugegeben und mit ihm gemischt und die resultierende Mischung wird geformt und gesintert, um den beabsichtigten gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid zu erhalten.

Nach Kalzinierung und Sinterung geht die Eisenverbindung in Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> über und fungiert als Färbemittel. Spezifische Beispiele dafür umfassen lösliche Eisenverbindungen, wie zum Beispiel Eisenchlorid, Eisennitrat, Eisenacetat und Eisenacetylacetonat, und unlösliche Eisenverbindungen, wie zum Beispiel Eisenoxid, Eisencarbonat und Eisenhydroxid. In der vorliegenden Erfindung bedeutet der Ausdruck "unlöslich", daß eine Verbindung nicht oder nur schwer in einem wässrigen Medium, wie zum Beispiel Wasser, gelöst wird, und in diesem Sinn wird dieser Ausdruck nachfolgend verwendet. Die Zinkverbindung fungiert als Sinterhilfsmittel, und ist ausgewählt aus irgendeiner Verbindung, die nach der Kalzinierung und dem Sintern in ZnO überführt wird. Beispiele dafür umfassen unlösliche Zinkverbindungen, wie zum Beispiel Oxyde und Carbonate, und lösliche Zinkverbindungen, wie zum Beispiel Acetate und Chloride.

Die Mengen der vorstehend genannten Eisenverbindung und der vorstehend genannten Zinkverbindung werden mit solchen Mengen festgesetzt, daß die Menge an Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, basierend auf dem das Stabilisierungsmittel enthaltenden ZrO<sub>2</sub> in dem gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid als Produkt 0,0001 bis 0,3 Mol% beträgt, und die Menge an ZnO auf der gleichen Basis 0,05 bis 0,3 Mol% beträgt.

Die Formgebung des Pulvers nach der Zugabe der Eisenverbindung und Zinkverbindung wird mittels irgend-einem kalt-isostatischen Preßverfahren, einem Preßformverfahren, einem Strangpreßverfahren und einem Spritzgußverfahren durchgeführt, wobei ein geformter Körper erhalten wird, abhängig von der Form eines gesinterten Körpers aus Zirkoniumdioxid als Produkt. Der geformte Körper wird dann unter den folgenden Bedingungen gesintert. Obgleich die Sintertemperatur von der spezifischen Oberfläche des Pulvers und des Formdrucks abhängig differiert, wird sie im allgemeinen im Bereich von 1300 bis 1400°C festgesetzt, wenn das Pulver eine spezifische Oberfläche von 6 m<sup>2</sup>/g besitzt und der Formdruck ein hydrostatischer Druck von 2 t/cm<sup>2</sup> ist, und die Sintertemperatur wird im Bereich von 1200 bis 1300°C festgesetzt, wenn das Pulver eine spezifische Oberfläche von 15 m<sup>2</sup>/g besitzt und der Formdruck der vorstehend beschriebene ist, wobei ein gesinteter Körper mit mindestens 98% der theoretischen Dichte erhalten wird. Diese Sintertemperatur ist um 200 bis 300°C niedriger als die Sintertemperatur (1450 – 1500°C) für irgendein kommerziell erhältliches Zirkoniumdioxid-Pulver (spezifische Oberfläche 10 bis 15 m<sup>2</sup>/g). Die Sinterzeit liegt im Bereich von 0,5 bis 10 Stunden.

Der so erhaltene gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid zeigt eine Biegefestigkeit, die gleich oder höher ist als die von kommerziell erhältlichen gesinterten Körpern aus Zirkoniumdioxid (Produkt mit 3 Mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Ferner zeigt der so erhaltene gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid eine hohe Bruchzähigkeit. Darüber hinaus besitzt der so erhaltene gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid eine Elfenbeinfarbe und wirkt ästhetisch hervorragend. Er kann deshalb als Ersatz für Elfenbein für Verschlüsse, Rahmen und Zifferblätter von Uhren, Rahmen für optische Linsen und dergleichen verwendet werden. Ferner wird er als Träger für kieferorthopädische Applikationen verwendet. Es wird nachfolgend detaillierter besprochen.

#### 40 Methode (B)

In Methode (B) wird eine Erbiumverbindung, eine Praseodymverbindung, eine Eisenverbindung und eine Zinkverbindung zu einem vorher hergestellten, ein Stabilisierungsmittel enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver zugegeben und damit vermischt, wobei die beiden ersten Verbindungen in gelöstem Zustand sind und die sich ergebene Mischung wird geformt und gesintert, wodurch ein gesinteter Körper aus Zirkoniumdioxid erhalten wird. Das in dieser Methode (B) verwendete Stabilisierungsmittel enthaltende Zirkoniumdioxid-Pulver wird wie folgt hergestellt. Eine Lösung, die irgendeine der löslichen Zirkonium-Verbindungen, wie zum Beispiel ZrOCl<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOSO<sub>4</sub>, ZrO(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, ZrO(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub> und ZrO(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> und irgendeine der löslichen Verbindungen (Chloride, Nitrate und Acetate von Y, Ce, Ca und Mg), die in ein Stabilisierungsmittel (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, CaO, MgO, usw.) nach der Kalzinierung und Sinterung übergeführt werden, wie zum Beispiel YCl<sub>3</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Y(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CeCl<sub>3</sub>, Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ce(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> und Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> enthält, wird irgendeiner der Behandlungsmethoden der gleichzeitigen Fällung, einer Verdampfung zur Trockene, einer Oxalatmethode und einer Hydrolysemethode unterworfen. Dann wird das erhaltene feste Pulver getrocknet und kalziniert.

Die Erbiumverbindung und die Praseodymverbindung, die zu dem oben hergestellten, Stabilisierungsmittel enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver zugegeben und mit diesem vermischt werden, werden nach der Kalzinierung und Sinterung Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> und fungieren als Färbemittel. Diese Verbindungen müssen, wenn sie zu dem das Stabilisierungsmittel enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver zugegeben und mit diesem gemischt werden, in gelöstem Zustand sein. Diese Verbindungen können deshalb aus den gleichen löslichen Verbindungen ausgewählt werden, wie die in der vorstehenden Methode (A) verwendeten. Für die Eisenverbindung und die Zinkverbindung ist es unterdessen nicht immer erforderlich, daß sie in gelöstem Zustand sind, wenn sie zu dem das Stabilisierungsmittel enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver zugegeben werden. Diese Verbindungen können deshalb aus den gleichen löslichen Verbindungen und den gleichen unlöslichen Verbindungen ausgewählt werden, wie sie in der obigen Methode (A) verwendet werden. Die Formgebung und Sinterung werden ebenfalls nach den gleichen Methoden wie sie in Methode (A) verwendet werden, durchgeführt, wobei der gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid erhalten wird. So wie der nach der obigen Methode (A) erhaltene gesinterte Körper zeigt auch der nach der Methode (B) erhaltene gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid Biegefestigkeiten, die gleich oder höher sind als die kommerziell erhältlicher gesinteter Körper aus Zirkoniumdioxid (Produkt mit einem Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gehalt von 3 Mol%) und zeigt eine Hohe Bruchzähigkeit. Der so erhaltene gesinterte Körper

# DE 42 07 179 A1

aus Zirkoniumdioxid kann durch chemische Analyse und Atomabsorptionsanalyse auf seine Komponenten analysiert werden. Weil er eine Elfenbeinfarbe besitzt, kann der so erhaltene gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid als Ersatz für Elfenbein verwendet werden und ferner als Träger für kieferorthopädische Applikationen, wie dies nachfolgend beschrieben wird.

Der Träger für kieferorthopädische Applikationen wird nachfolgend erläutert. Der erfindungsgemäß bereitgestellte Träger für kieferorthopädische Applikationen wird aus dem vorstehend beschriebenen gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid gebildet, der als Hauptkomponente Stabilisierungsmittel enthaltendes  $ZrO_2$  enthält und ausserdem, auf der Basis des das Stabilisierungsmittel enthaltenden  $ZrO_2$  0,05 bis 1,0 Mol%  $Er_2O_3$ , 0,0001 bis 0,05 Mol%  $Pr_6O_{11}$ , 0,0001 bis 0,3 Mol%  $Fe_2O_3$  und 0,05 bis 0,3 Mol%  $ZnO$ . Wie dies aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich wird, besitzt der erfindungsgemäß Träger für kieferorthopädische Applikationen ein hervorragendes ästhetisches Aussehen, hat eine hohe Bruchzähigkeit und eine hohe mechanische Festigkeit. Sie ist deshalb gegenüber konventionellen Trägern aus rostfreiem Stahl und konventionellen Trägern aus Keramik hervorragend.

Der den erfindungsgemäßen Träger für kieferorthopädische Applikationen bildende gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid besitzt eine Vickers-Härte von 900 bis 1250 kg/mm<sup>2</sup>, die etwas niedriger als die Härte von Aluminiumoxid ist. Weil aber bei einigen Patienten der Träger in Kontakt mit einem Zahn stehen kann und diesen aufgrund des Zahneins und Zahnsystems abnützen kann, wird den Träger mit einer Beschichtung versehen, die aus einem Material gebildet ist, das eine Härte besitzt, die weicher als oder in der Nähe der natürlichen Zähne ist (im wesentlichen eine Vickers-Härte von 100 bis 700 kg/mm<sup>2</sup>), wodurch die vorstehende Abnützung verhindert werden kann. Die Dicke dieser Beschichtung beträgt vorzugsweise 50 bis 300 µm. Wenn sie geringer als 50 µm ist, wird die Beschichtung abgenutzt, und wenn sie 300 µm übersteigt, kann sich die Beschichtung auf unvorteilhafte Weise von dem Träger aus dem gesinterten Körper ablösen. Die vorstehend genannte Beschichtung ist aus einem Material gebildet, das ausgewählt ist aus Polymerharzen, wie zum Beispiel Epoxyharz und Polyurethanharz, einer Mischung aus einem dieser Harze mit einem anorganischen gepulverten Füllstoffmaterial, wie zum Beispiel Aluminiumoxid, Magnesiumoxid oder Siliziumoxid, und Glaskeramik, hergestellt durch Ausfällung von Micakristallit. Der gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid wird mit der obigen Beschichtung direkt oder mittels eines Klebers beschichtet.

Die vorliegende Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben.

## Beispiele 1-1 bis 1-5

Eine wässrige Lösung von  $ZrOCl_2$ ,  $YCl_3$ ,  $ErCl_3$  und  $PrCl_3$  wurde tropfenweise zu wässrigem Ammoniak zugegeben, dessen pH-Wert bei 10 gehalten wurde, und der resultierende gemeinsame Niederschlag wurde filtriert. Der verbleibende Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, mit einem Alkohol gewaschen und bei 110°C getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Pulver wurde bei 1000°C drei Stunden lang kalziniert und ergab ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 6 m<sup>2</sup>/g. Zu dem kalzinierten Pulver wurde eine Ethanollösung von Zinkacetat und Eisennitrat zugegeben und diese Komponenten wurden durch Mischen mit einer Kugelmühle während ca. eines Tages gemischt. Die erhaltene Aufschämmung wurde durch Verdampfen zur Trockene verfestigt, und ergab eine gemischte Pulvermischung. Diese gemischte Pulvermischung wurde durch Spritzgießen in trägerförmige Körper und Testkörper zur Messung der physikalischen Eigenschaften geformt, und entfettet. Dann wurden diese geformten Körper in einem elektrischen Ofen auf eine Temperatur von 1300°C mit einer Geschwindigkeit von 100°C/Stunde erhitzt, während 3 Stunden bei 1300°C gehalten, mit einer Geschwindigkeit von 500°C pro Stunde auf 600°C abgekühlt und dann noch im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Durch Veränderung der Menge jeder Komponente wurden die gesinterten Körper (Trägern und Testträgern) der Beispiele 1-1 bis 1-5 erhalten. Die Tabelle 1 zeigt für die Testträger die Ergebnisse der Messungen für die Biegefestigkeit (JIS R 1601) und Bruchzähigkeit,  $K_{IC}$  (eine Einkerbungs-Microfraktur-Methode durch Vickers-Einkerbung bei einer Belastung von 30 kg). Die gesinterten Körper dieser Beispiele zeigten eine hohe Biegefestigkeit von 105 bis 115 kg/mm<sup>2</sup> und einen hohen  $K_{IC}$ -Wert von 6,0 bis 8,7 MPam<sup>1/2</sup>.

Die stützförmig ausgebildeten gesinterten Körper wurden außerdem durch Walzen poliert und ergaben Träger mit einer Transluzenz, einem Glanz und einem Farbton, der elfenbeinfarbenen natürlichen Zähnen ähnlich war, wie dies die Tabelle 1 zeigt.

## Vergleichsbeispiele 1-1 bis 1-4

Zur Herstellung gesinterter Körper wurde Beispiel 1 wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mengen einiger Komponenten ausserhalb des erfindungsgemäß Rahmen lagen. Die Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Messungen der physikalischen Eigenschaften dieser gesinterten Körper. Wie die Tabelle 1 zeigt, war die Biegefestigkeit so niedrig wie 72 bis 100 kg/mm<sup>2</sup>, und der  $K_{IC}$  Wert war ebenfalls so niedrig wie 5,0 bis 6,0 MPam<sup>1/2</sup>. Der Farbton jeder Probe war ebenfalls unbefriedigend.

Tabelle 1

5	Bestandteil	Zusammensetzung (Mol%)					Sinter-temperatur (°C)	Dichte des gesinterten Körpers (g/cm <sup>3</sup> )	Biege-festigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	K <sub>IC</sub> (MPam <sup>1/2</sup> )	Farbe
		Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnO					
10	Ex. I-1	1,5	1,0	0,001	0,001	0,3	1300	6,14	105	6,5	elfenbein
	Ex. I-2	2,0	0,5	0,002	0,005	0,2	1300	6,08	108	7,5	elfenbein
	Ex. I-3	2,6	0,1	0,002	0,01	0,5	1300	6,05	110	6,7	elfenbein
15	Ex. I-4	2,0	0,5	0,01	0,005	0,1	1300	6,06	115	8,7	elfenbein
	Ex. I-5	1,5	1,0	0,002	0,1	0,2	1300	6,12	108	7,9	elfenbein
	CEx. I-1	1,5	2,0	0,001	0,001	0,3	1300	6,08	72	5,1	rosa
20	CEx. I-2	2,0	0,5	0,1	0,001	0,2	1300	6,05	100	6,0	gelb
	CEx. I-3	2,6	1,0	0,001	0,5	0,3	1300	6,10	76	5,0	dunkel-braun
25	CEx. I-4	2,0	0,5	0,001	0,001	0,8	1300	6,02	72	5,0	elfenbein

Ex = Beispiel, CEx = Vergleichsbeispiel.

#### Beispiele 2-1 bis 2-4

Eine wässrige Lösung von ZrOCl<sub>2</sub> und Y<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> wurde tropfenweise zu wässrigem Ammoniak zugegeben, dessen pH-Wert bei 10 gehalten wurde, und die resultierende Fällung wurde filtriert. Der verbleibende Feststoff wurde mit Wasser gewaschen, mit einem Alkohol gewaschen und bei 110°C getrocknet. Das so erhaltene getrocknete Pulver wurde bei 1000°C während 3 Stunden kalziniert und ergab ein Pulver mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 6 m<sup>2</sup>/g. Zu dem obigen Pulver wurde dann eine Methanolösung von Erbiumacetat und eine Methanolösung von Praseodymiumacetat, sowie Zinkcarbonat und Eisenoxid zugegeben, und diese Komponenten wurden mittels einer Kugelmühle während ca. eines Tages gemischt. Die sich ergebende Aufschämmung wurde durch Verdampfung zur Trockene verfestigt und ein gemischtes Pulver. Dieses gemischte Pulver wurde unter einem Druck von 2000 kg/cm<sup>2</sup> kaltisostatisch verpreßt und die geformten Körper wurden in einem elektrischen Ofen durch Erwärmen bis auf 1300°C mit einer Geschwindigkeit von 100°C/Stunde erhitzt und bei dieser Temperatur 3 Stunden lang belassen. Die gesinterten Körper wurden dann mit einer Geschwindigkeit von 500°C/Stunde auf 600°C abgekühlt und dann noch im Ofen auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die so erhaltenen gesinterten Körper wurden durch Schleifen in die Form eines Träger und eines Testkörpers zur Messung der physikalischen Eigenschaften gebracht, und der Träger und der Testkörper dann bei 1300°C während 30 Minuten heiß-istostatisch verpreßt.

Durch Veränderung der Mengen einiger Bestandteile wurden die gesinterten Körper der Beispiele 2-1 bis 2-4 erhalten.

Wie die Tabelle 2 zeigt, zeigten die in diesen Beispielen erhaltenen gesinterten Körper eine hohe Biegefestigkeit von 98 bis 105 kg/mm<sup>2</sup> und einen hohen K<sub>IC</sub> Wert von 6,1 bis 7,2 MPam<sup>1/2</sup>.

Die trägerförmigen gesinterten Körper wurden ferner mit einer Walze poliert und ergaben Trägern mit einer Transluzenz und einem Glanz und einem Farbton, der dem elfenbeinfarbiger natürlicher Zähne ähnlich war, wie dies die Tabelle 2 zeigt.

#### Vergleichsbeispiele 2-1 bis 2-3

Zur Herstellung gesinteter Körper wurde Beispiel 2 wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Mengen einiger Komponenten ausserhalb des erfundungsgemäßen Rahmens lagen. Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Messungen der physikalischen Eigenschaften dieser gesinterten Körper. Wie die Tabelle 2 zeigt, besaßen die gesinterten Körper der Vergleichsbeispiele 2-1 und 2-3 niedrige Biegefestigkeits-Werte von 72 bis 78 kg/mm<sup>2</sup>, und ebenfalls niedrige Werte der Bruchzähigkeit von 4,8 und 5,1 MPam<sup>1/2</sup>. Im Farbton waren alle gesinterten Körper der Vergleichsbeispiele 2-1 bis 2-3 unbefriedigend.

#### Vergleichsbeispiele 3-1 und 3-2

Beispiel 2 wurde zur Herstellung gesinteter Körper wiederholt, mit der Ausnahme, daß die Erbiumacetat-Lösung und die Praseodymlösung durch eine Suspension von Erbiumoxid (Vergleichsbeispiel 3-1) bzw. eine Suspension von Praseodymoxit (Vergleichsbeispiel 3-2) ersetzt wurde. Die Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der

# DE 42 07 179 A1

Messungen der physikalischen Eigenschaften dieser gesinterten Körper. Wie die Tabelle 2 zeigt, waren diese gesinterten Körper in der Biegefestigkeit, der Bruchzähigkeit,  $K_{IC}$  und dem Farbton schlechter.

Tabelle 2

Bestandteil	Zusammensetzung (Mol%)					Sinter-temperatur (°C)	Dichte des gesinterten Körpers (g/cm <sup>3</sup> )	Biege- festigkeit (kg/mm <sup>2</sup> )	$K_{IC}$ (MPam <sup>1/2</sup> )	Farbe
	$Y_2O_3$	$Er_2O_3$	$Pr_6O_{11}$	$Fe_2O_3$	ZnO					
Ex. 2-1	1,5	1,0	0,0001	0,02	0,3	1300	6,12	102	6,2	elfenbein
Ex. 2-2	2,0	0,5	0,02	0,01	0,2	1300	6,10	100	7,2	elfenbein
Ex. 2-3	2,6	0,01	0,03	0,2	0,05	1300	6,02	98	6,1	elfenbein
Ex. 2-4	2,0	0,3	0,001	0,01	0,1	1300	6,04	105	6,3	elfenbein
CEx. 2-1	1,5	2,0	0,0001	0,02	0,3	1300	5,98	72	4,8	rosa*
CEx. 2-2	2,0	0,5	0,08	0,01	0,3	1300	6,02	103	6,2	gelb*
CEx. 2-3	2,6	0,5	0,001	0,5	0,3	1300	6,02	78	5,1	braun
CEx. 3-1	1,5	1,0	0,0001	0,02	0,3	1300	5,70	58	4,0	rosa*
CEx. 3-2	2,0	0,5	0,02	0,01	0,2	1300	5,92	69	4,7	gelb*

Ex = Beispiel, CEx = Vergleichsbeispiel, \* = unregelmäßige Farbe.

## Beispiel

Die nach Beispiel 1 erhaltenen Träger und Testkörper wurden in eine Dispersion eingetaucht, die durch Dispergieren von 10 Gew.% des in Beispiel 1 hergestellten Zirkoniumdioxid-Pulvers in einem kommerziell erhältlichen, flüssigen Polyurethanharz (RU-39, geliefert von Nippon Polyurethan Co., Ltd.) hergestellt wurde, und nachfolgend unter Bildung einer Beschichtung mit einer Dicke von 120/ $\mu$ m und einer Vickers-Härte von 150 kg/mm<sup>2</sup> an der Oberfläche jeder der Träger und Testkörper gehärtet, wobei Träger und Testkörper erhalten wurden, von denen jeder eine Beschichtung besaß, um den Abrieb natürlicher Zähne zu verhindern und einen Glanz. Die so beschichteten Träger und Testkörper zeigten keine Veränderung in der Festigkeit und Härte.

Der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid besitzt eine hohe mechanische Festigkeit, eine hohe Bruchzähigkeit und einen hellen elfenbeinfarbenen Ton. Es ist deshalb zu erwarten, daß er eine breite Verwendung als Verschluß, Zubehör, als Artikel zur Freude und Unterhaltung, als Büromaterialartikel, als Uhrenteil, als Träger für kieferorthopädische Anwendungen, und dergleichen, findet.

Insbesondere wenn der erfindungsgemäße gesinterte Körper aus Zirkoniumdioxid als Träger für kieferorthopädische Anwendungen verwendet wird, ist er ästhetisch hervorragend, weil er im Farbton den natürlichen Zähnen nahekommt und ein Gefühl von Transluzenz vermittelt. Weil, wenn dies erforderlich ist, eine Beschichtung vorgesehen werden kann, kann außerdem die Abnutzung eines damit in Kontakt stehenden Zahnes verhindert werden.

## Patentansprüche

1. Gesinteter, elfenbeinfarbener Körper aus Zirkoniumdioxid, der als Hauptbestandteil Stabilisierungsmittel enthaltendes  $ZrO_2$  enthält, und der außerdem, auf der Basis des Stabilisierungsmittel enthaltenden  $ZrO_2$ , 0,05 bis 1,0 Mol%  $Er_2O_3$ , 0,0001 bis 0,05 Mol%  $Pr_6O_{11}$ , 0,0001 bis 0,3 Mol%  $Fe_2O_3$  und 0,05 bis 0,3 Mol%  $ZnO$  enthält.
2. Gesinteter Körper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $CaO$  und  $MgO$ .
3. Gesinteter Körper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel  $Y_2O_3$  ist und das  $Y_2O_3$  in einer Menge von 1,0 bis 7,0 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge des Stabilisierungsmittels und  $ZrO_2$ , enthalten ist.
4. Gesinteter Körper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel  $CeO_2$  ist und das  $CeO_2$  in einer Menge von 10 bis 16 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge des Stabilisierungsmittels und  $ZrO_2$ , enthalten ist.
5. Gesinteter Körper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel  $CaO$  ist und

das CaO in einer Menge von 8 bis 20 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge des Stabilisierungsmittel und ZrO<sub>2</sub>, enthalten ist.

6. Gesinterter Körper nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Stabilisierungsmittel MgO ist und das MgO in einer Menge von 16 bis 26 Mol%, bezogen auf die Gesamtmenge des Stabilisierungsmittels und des ZrO<sub>2</sub>, enthalten ist.

7. Verfahren zur Herstellung eines elfenbeinfarbenen gesinterten Körpers aus Zirkoniumdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aus einer Lösung, die eine Zirkoniumverbindung, eine Verbindung, die nach Kalzinierung und Sintern in ein Stabilisierungsmittel übergeht, eine Erbiumverbindung und eine Praseodymverbindung enthält, enthaltenes Pulver kalziniert, zu dem kalzinierten Pulver eine Eisenverbindung und eine Zinkverbindung zugibt und mit diesem mischt, aus der resultierenden Mischung einen Formkörper bildet und den Formkörper sintert.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumverbindung mindestens eine lösliche Zirkoniumverbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ZrOCl<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOSO<sub>4</sub>, ZrO(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Zr(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> und Zr(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die nach Kalzinierung und Sinterung in ein Stabilisierungsmittel übergeht, eine lösliche Verbindung eines Metalls ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Ce, Ca und Mg.

10. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Erbiumverbindung eine lösliche Erbiumverbindung ist.

11. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Praseodymverbindung eine lösliche Praseodymverbindung ist.

12. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenverbindung eine lösliche oder unlösliche Eisenverbindung ist.

13. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkverbindung eine lösliche oder unlösliche Zinkverbindung ist.

14. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene gesinterte elfenbeinfarbene Körper als Hauptbestandteil Stabilisierungsmittel-enthaltendes ZrO<sub>2</sub> enthält und außerdem, basierend auf dem Stabilisierungsmittel-enthaltenden ZrO<sub>2</sub>, 0,05 bis 1,0 Mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0001 bis 0,05 Mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 0,0001 bis 0,3 Mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 bis 0,3 Mol% ZnO.

15. Verfahren zur Herstellung eines gesinterten elfenbeinfarbenen Körpers aus Zirkoniumdioxid, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Erbiumverbindung, eine Praseodymverbindung, eine Eisenverbindung und eine Zinkverbindung zu einem ein Stabilisierungsmittel enthaltenden Zirkoniumdioxid-Pulver zugibt und mit diesem mischt, wobei die ersten beiden Verbindungen in gelöstem Zustand sind, aus der resultierenden Mischung einen Formkörper bildet, und den Formkörper sintert.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß das das Stabilisierungsmittel-enthaltende Zirkoniumdioxid-Pulver ein Produkt ist, erhalten durch Behandlung einer Lösung, die eine Zirkoniumverbindung und eine Verbindung, die nach Kalzinierung und Sinterung in ein Stabilisierungsmittel übergeht, enthält, um ein festes Pulver zu erhalten, und Kalzinierung des festen Pulvers.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Zirkoniumverbindung mindestens eine lösliche Zirkoniumverbindung ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus ZrOCl<sub>2</sub>, ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ZrOSO<sub>4</sub>, ZrO(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, Zr(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>4</sub> und Zr(C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O)<sub>4</sub>.

18. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung, die nach Kalzinierung und Sinterung in ein Stabilisierungsmittel übergeht, eine lösliche Verbindung eines Metalls ist, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Y, Ce, Ca und Mg.

19. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Erbiumverbindung eine lösliche Erbiumverbindung ist.

20. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Praseodymverbindung eine lösliche Praseodymverbindung ist.

21. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenverbindung eine lösliche oder unlösliche Eisenverbindung ist.

22. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Zinkverbindung eine lösliche oder unlösliche Zinkverbindung ist.

23. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der erhaltene elfenbeinfarbene gesinterte Körper als Hauptbestandteil ein Stabilisierungsmittel-enthaltendes ZrO<sub>2</sub> enthält, und außerdem, basierend auf dem das Stabilisierungsmittel enthaltenden ZrO<sub>2</sub>, 0,05 bis 1,0 Mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0001 bis 0,05 Mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 0,0001 bis 0,3 Mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 bis 0,3 Mol% ZnO.

24. Träger zur kieferorthopädischen Verwendung, dadurch gekennzeichnet, daß er aus einem elfenbeinfarbenen gesinterten Körper aus Zirkoniumdioxid gebildet ist, der als Hauptkomponente ein Stabilisierungsmittel-enthaltendes ZrO<sub>2</sub> enthält, und außerdem, basierend auf dem das Stabilisierungsmittel enthaltende ZrO<sub>2</sub>, 0,05 bis 1,0 Mol% Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,0001 bis 0,05 Mol% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, 0,0001 bis 0,3 Mol% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 0,05 bis 0,3 Mol% ZnO.

25. Träger nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß er an seiner Oberfläche mit einer Beschichtung versehen ist, die eine Vickers-Härte von 100 bis 750 kg/mm<sup>2</sup> und eine Dicke von 50 bis 300 µm besitzt.

26. Träger nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung ein Polymerharz oder eine Mischung des Polymerharzes mit einem anorganischen Füllstoff ist.

27. Träger nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung Glaskeramik ist.